

DOI: 10.1002/ange.200602892

Ein bisher einmaliger Einblick in die Diffusion durch die Beobachtung der Konzentration von Gastmolekülen in nanoporösen Wirtmaterialien**

Jörg Kärger,* Pavel Kortunov, Sergey Vasenkov,
Lars Heinke, Dhananjai B. Shah, Rainer A. Rakoczy,
Yvonne Traa und Jens Weitkamp*

Nanoporöse Materialien^[1] können als Schwämme mit Löchern von molekularen Dimensionen veranschaulicht werden. Sie sind der Schlüssel zu neuen, umweltfreundlichen Technologien zur Gewinnung wertgesteigerter Produkte durch heterogene Katalyse und Stofftrennung.^[2–4] Weiterhin eröffnen sie neue Möglichkeiten für Gassensoren und optoelektronische Geräte.^[5–7] Aktuelle Fortschritte bei den Synthesemethoden haben zu einer Fülle neuer Strukturtypen und damit zu einem breiten Spektrum nanoporöser Materialien geführt.^[8]

Will man die Funktionsweise solcher Materialien verstehen, ist es auch wichtig, die Gastmolekülverteilung und ihre zeitliche Entwicklung zu kennen. Die Diffusion in porösen Medien lässt sich mit einer Vielzahl von Techniken (ganz allgemein in makroskopische und mikroskopische Verfahren eingeteilt) charakterisieren. Konventionelle Techniken, wie Ad- und Desorptionsexperimente,^[9,10] können allerdings nicht die zeitliche und räumliche Entwicklung der Konzentrationsprofile liefern, da sich mit ihnen als „makroskopischen“ Verfahren nur Änderungen von makroskopischen Eigenschaften messen lassen, aus denen die Information über den eigentlichen Prozess nur auf der Basis zahlreicher Modellannahmen ableitbar ist.^[11]

[*] Prof. Dr. J. Kärger, Dr. P. Kortunov, L. Heinke
Fakultät für Physik und Geowissenschaften
Universität Leipzig
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-97-32-549
Homepage: <http://www.grenzflaechenphysik.de>

Prof. Dr. S. Vasenkov
Department of Chemical Engineering
University of Florida
P.O. Box 116005
Gainesville, FL 32611-6005 (USA)

Prof. Dr. D. B. Shah
Department of Chemical & Biomedical Engineering
Cleveland State University
2121 Euclid Avenue
Cleveland, OH 44115 (USA)

Dr. R. A. Rakoczy, Dr. Y. Traa, Prof. Dr. J. Weitkamp
Institut für Technische Chemie
Universität Stuttgart
70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-64065
E-Mail: jens.weitkamp@itc.uni-stuttgart.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Der benötigte Typ von Informationen aus internen Konzentrationsprofilen ist auch nicht durch mikroskopische Techniken der Diffusionsmessung wie quasielastische Neutronenstreuung^[10,12] und die Methode der gepulsten Feldgradienten (PFG-NMR)^[10,13] zugänglich, da hier nur über die Probe gemittelte Molekülverschiebungen gemessen werden. Abbildungstechniken der kernmagnetischen Resonanz (die MR-Tomographie),^[13] die mittlerweile unentbehrlich für die medizinische Diagnostik sind, liefern Auflösungen, die immer noch weit von den benötigten räumlichen (bis zu Mikrometern) und zeitlichen Auflösungen (bis zu Sekunden) entfernt sind.

Unter diesem Gesichtspunkt bedeutet die Einführung der Interferenzmikroskopie in die Zeolithwissenschaft einen wirklichen Durchbruch.^[14,15] Diese Technik basiert auf dem Prinzip, dass die optische Dichte des Zeolithkristalls (oder eines anderen transparenten Mediums) von der Menge und Natur der Gastmoleküle abhängt. Folglich ist die Phasendifferenz zwischen zwei Strahlen, von denen einer den Kristall und der andere die umgebende Atmosphäre passiert, ein Maß für die Menge der Gastmoleküle im Kristall, gemittelt in Richtung des Lichtstrahls. Diese mittlere Konzentration, d. h. die absolute Menge von Molekülen in Strahlrichtung, kann durch die Analyse der Interferenzmuster der beiden Strahlen bestimmt werden. Das entsprechende Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt.

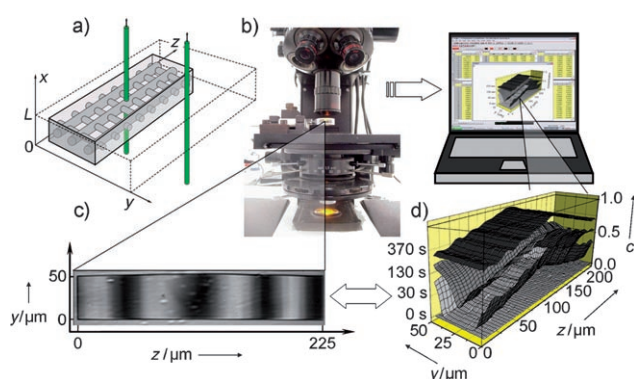


Abbildung 1. Interferenzmikroskopie: a) zwei Lichtstrahlen; einer passiert den Kristall und der andere die umgebende Atmosphäre ($L = 10 \mu\text{m}$); b) das Interferenzmikroskop; c) Interferenzmuster, erzeugt durch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Medien, die von den beiden Lichtstrahlen passiert werden; d) Konzentrationsprofile für verschiedene Zeitpunkte, die aus den Änderungen der Interferenzmuster berechnet wurden.

Die Einführung der Interferenzmikroskopie in die Zeolithwissenschaft hat sogar noch weitreichendere Auswirkungen, da sie die Beobachtung der räumlichen Entwicklung der Konzentrationsverteilung in festen Wirtssystemen ermöglicht. Somit können zum ersten Mal die experimentell gemessenen Konzentrationsprofile direkt mit den Vorhersagen der klassischen Fickschen Gesetze verglichen werden. Nach dem ersten Fickschen Gesetz [Gl. (1)] besteht eine Proportionali-

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

tät zwischen dem Teilchenfluss j und dem Gradienten der Teilchenkonzentration c . Im Allgemeinen ist der Proportionalitätsfaktor, der (Transport-)Diffusionskoeffizient D , eine Funktion der Teilchenkonzentration. Um die Entwicklung der Konzentrationsverteilung $c(x,t)$ vorherzusagen, muss Gleichung (1) mit der Kontinuitätsgleichung [Gl. (2)] kombiniert werden, und man erhält das zweite Ficksche Gesetz [Gl. (3)].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c(x)) \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D(c(x)) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Der Einfachheit wegen wurden die Gleichungen (1)–(3) für den Spezialfall eindimensionaler Konzentrationsprofile aufgestellt. Aufgrund des Messprinzips lassen sich mit Interferenzmikroskopie keine Konzentrationsgradienten in Beobachtungsrichtung messen. Die Situation, die mit Gleichung (3) (mit x als Koordinate senkrecht zur Strahlrichtung, also senkrecht zur Beobachtungsrichtung) beschrieben wird, entspricht damit, wie später noch gezeigt wird, den experimentellen Bedingungen.

Wir haben Adsorptions-Desorptions-Experimente mit Methanol in einem Ferrierit-Zeolith, dessen Struktur in Abbildung 2a gezeigt ist, durchgeführt und die Konzentrationsprofile von Methanol im Kristallinnern bestimmt. Die Ferrierit-Kristalle wurden unter Hochvakuum 4 h lang bei 673 K aktiviert. Die Probe war zuvor 4 h lang bei 973 K einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt worden, um die vollständige Entfernung organischer Reste zu garantieren. Aus den in Abbildung 2b–d gezeigten Adsorptionsprofilen lassen sich zwei erstaunliche Resultate ablesen:

a) Fast augenblicklich nach dem Beginn der Adsorption hat sich ein dachähnliches Profil aufgebaut. Während der

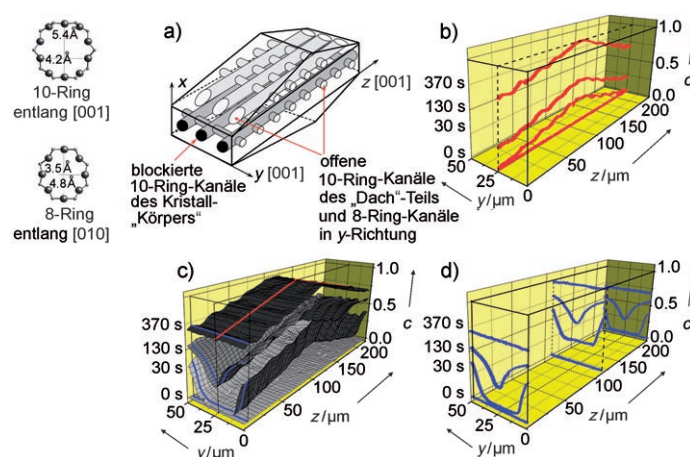


Abbildung 2. Entwicklung der Methanol-Konzentrationsprofile in einem Ferrierit-Kristall für einen Druckschritt von 0→80 mbar. a) Form und zweidimensionale Porenstruktur des Ferrierit-Kristalls; b) Konzentration in z -Richtung für $y = 25 \mu\text{m}$; c) zweidimensionale Konzentrationsprofile des gesamten Kristalls; d) Konzentrationsprofile in y -Richtung im Zentrum ($z = 120 \mu\text{m}$) und bei zwei anderen z -Werten am Rand des Kristalls. Die relative Konzentration 1.0 bezieht sich auf die Gleichgewichtskonzentration von Methanol bei 80 mbar.

Desorption ist dieser Anteil genauso schnell wieder verschwunden.

- b) Die Konzentrationsprofile, die die Richtung des Massentransports in den Kristall hinein während der Adsorption und aus dem Kristall heraus während der Desorption anzeigen, werden ausschließlich in y -Richtung beobachtet.

Beide Befunde lassen sich eindeutig den besonderen Eigenschaften der Kanäle in z -Richtung zuschreiben. Diese Kanäle werden aus Zehnerringen (aus zehn Silicium- und zehn Sauerstoffatomen) gebildet. Da die andere Art von Kanälen, die entlang der y -Richtung liegen, aus kleineren Achterrungen gebildet wird, wird angenommen, dass der intrakristalline Stofftransport in z -Richtung viel schneller ist. Dies ist der Grund für die erste Beobachtung, dass der dachähnliche Teil des Kristalls sofort nach dem Starten der Adsorption von den Gastmolekülen besetzt wird und unverzüglich zu Beginn der Desorption wieder geleert wird. Vom Auftreten solcher Hochgeschwindigkeitsprozesse in Kanälen mit molekularen Dimensionen wurde wiederholt berichtet.^[16]

Eine weitere interessante Eigenschaft der gemessenen Konzentrationsprofile ist, dass im quaderförmigen, mittleren Teil des Kristalls kein Konzentrationsgradient (und deshalb auch kein Fluss) in z -Richtung vorhanden ist. Offensichtlich sind also in diesem Bereich des Kristalls die Öffnungen zu den Kanälen in z -Richtung blockiert, während sie im dachähnlichen Bereich in der schrägen Kristallfläche weit geöffnet sind. Die Bildung von solchen Poren- oder Kanalblockierungen kann als eine relativ häufige Struktureigenschaft von nanoporösen Materialien gelten.^[5] Als Folge dieser Blockierung kann jeglicher Massentransport im mittleren (und bei weitem größten) Teil des Kristalls wegen des Konzentrationsgradienten nur in y -Richtung, d. h. entlang der Achterkanäle, ablaufen (Resultat (b)). Dieses besondere Muster der Porenblockade im Ferrierit führt zu der besonderen Situation, dass der Massentransport im Hauptteil des Kristalls nur in y -Richtung und nicht in z -Richtung stattfindet, auch wenn in z -Richtung wegen des größeren Porendurchmessers die Beweglichkeit (der Diffusionskoeffizient) viel größer ist. Ähnliche Muster der Gastmolekülverteilung im Ferrierit wurden mit Elektronenmikroskopie bei der Beobachtung intrakristalliner Gastmolekülkonzentrationen gefunden.^[17]

In der vorliegenden Studie wurde eine Vielzahl von intrakristallinen Konzentrationsprofilen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Konzentrationsprofile während der Methanoladsorption für einen Druckschritt von 0 auf 5 mbar sind in Abbildung 3 für unterschiedliche Zeitpunkte gezeigt. In diesen so beobachteten Konzentrationsprofilen ist eine viel größere Informationsfülle enthalten als in ähnlichen Profilen, die bisher bei der Diffusion in Festkörpern^[18,19] und in Flüssigkeiten^[20] beobachtet werden konnten. Hinzu kommt, dass die Interferenzmikroskopie zerstörungsfrei und eine ideale Methode für In-situ-Messungen ist.

Wir können nun die Entwicklung der Konzentrationsprofile nutzen und den Diffusionskoeffizienten durch mikroskopische Anwendung der Fickschen Gesetze bestimmen. Das Wissen über die Konzentrationsprofile zu unterschiedlichen Zeitpunkten ermöglicht uns die Berechnung der Kon-

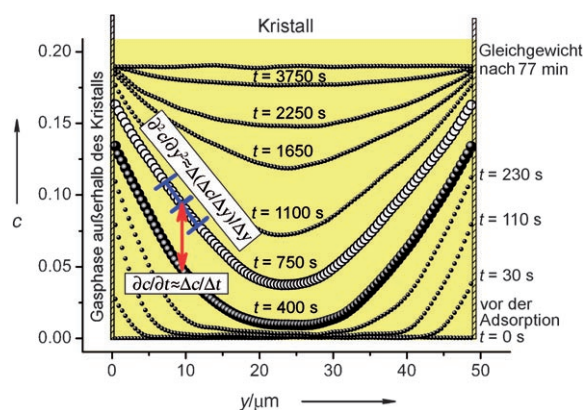


Abbildung 3. Experimentelle Konzentrationsprofile in y -Richtung im Ferrierit-Kristall (nahe der Kristallkante, $z = 2 \mu\text{m}$) für einen Druckschritt von 0 \rightarrow 5 mbar von Methanol zu ausgewählten Zeitpunkten. Die Methode zur Bestimmung von $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ und $\frac{\partial c}{\partial t}$ wird ebenfalls gezeigt.

zentationsänderung mit der Zeit sowie der ersten und zweiten Ortsableitung für jedes y und t . Der Diffusionskoeffizient all dieser Profile wird anschließend in zwei Schritten ermittelt: Zuerst wird der Diffusionskoeffizient im Zentrum der Konzentrationsprofile berechnet, da dort alle Profile aus Symmetriegründen waagerecht verlaufen und den Anstieg null haben. Damit hat Gleichung (3) nur noch zwei Terme, und D kann aus der Kenntnis von $\frac{\partial c}{\partial t}$ und $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ bestimmt werden. Dies liefert uns eine erste Abschätzung, wie der Diffusionskoeffizient von der Konzentration abhängt. Diese Information wird im zweiten Schritt in Verbindung mit der Form der Profile an anderen Positionen verwendet, um eine bessere Abschätzung des Diffusionskoeffizienten und seiner Konzentrationsabhängigkeit zu erreichen. Diese Art der Analyse eröffnet vollkommen neuartige Möglichkeiten zur mikroskopischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Da der lokale Diffusionskoeffizient ein direkter Indikator für strukturelle Besonderheiten ist, werden nun viele wichtige Strukturinformationen zugänglich, die sonst verborgen geblieben wären.

Einige Eigenheiten der experimentellen Technik und Analyse bedürfen einer weiteren Erklärung. Die in Abbildung 3 gezeigten Konzentrationsprofile wurden aus den zweidimensionalen Datensätzen in Abbildung 2c bestimmt, und diese wiederum wurden ursprünglich aus den Interferenzmustern (Abbildung 1c) durch gewichtete Mittelung über benachbarte Datenpunkte berechnet. Als Konsequenz dieses notwendigen Glättungsprozesses können kleinere Strukturdefekte, wie sie in solchen hochstrukturierten Materialien auftreten,^[5] verdeckt bleiben. Dazu zählt insbesondere die Möglichkeit von Massentransport in x -Richtung, was nach der idealen Ferrierit-Struktur, wie sie in Abbildung 2a gezeigt ist, nicht möglich ist, aber dennoch aufgrund von Strukturdefekten auftreten kann. Weiterhin wurde während der Analyse mit dem zweiten Fickschen Gesetz eine vollkommene Homogenität des Kristalls angenommen, d. h., dass der Diffusionskoeffizient $D(c,y)$ lediglich eine Funktion der Konzentration $D(c)$ sein soll, die im ganzen Kristall die gleiche ist. Wegen all dieser Annahmen ist eine vollkommene

Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht wahrscheinlich.

Abbildung 4 gibt einen Überblick über alle Diffusionskoeffizienten, die während der Be- und Entladungsexperimente bestimmt wurden. Der intrakristalline Diffusionsko-

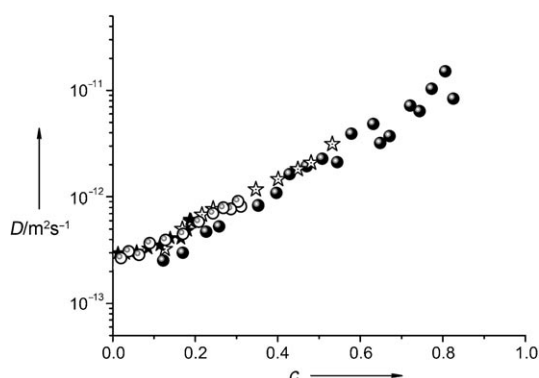


Abbildung 4. Lokale molekulare Mobilitäten, ermittelt in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Druckschritte. Gefüllte Sterne: Desorption 5 → 0 mbar, offene Kugeln: Desorption 10 → 0 mbar, offene Sterne: Adsorption 0 → 20 mbar, gefüllte Kugeln: Desorption 40 → 0 mbar.

effizient hängt stark von der Konzentration ab und variiert um etwa zwei Größenordnungen. In Abbildung 4, wie auch in allen anderen Abbildungen, wird die Konzentration als Bruchteil der Gleichgewichtskonzentration des durch Ferrierit adsorbierten Methanols bei 80 mbar ausgedrückt. Für diese Menge ergibt sich aus eigenen Untersuchungen und publizierten Daten^[21] eine Abschätzung zu $0.163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \approx 4 \text{ mmol g}^{-1} \approx 8.5 \text{ Moleküle/Elementarzelle}$. All diese Experimente wurden durch aufeinander folgende Kreisläufe von Ad- und Desorption mit demselben, einzelnen Kristall ausgeführt.^[22] Mehrfache Beobachtung und Reproduzierbarkeit von Ad- und Desorptionszyklen mit ein und demselben Kristall sind bisher beispieillos.

Wir prüften die berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten, indem wir die experimentellen Konzentrationsprofile (Abbildung 3) mit berechneten Profilen verglichen, die durch eine numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes mithilfe des abgeschätzten $D(c)$ -Wertes (Abbildung 4) erhalten worden waren. Diese beiden Profilreihen zeigen sehr gute Übereinstimmung für Ad- und Desorption, was die Gültigkeit der gewählten Analyseverfahren belegt.

Wie damit demonstriert wurde, führen die so erhältlichen Informationen über die Entwicklung der internen Konzentrationsprofile zu vollkommen selbstkonsistenten Ergebnissen hinsichtlich der relevanten Transportparameter (d.h. der Konzentrationsabhängigkeit des intrakristallinen Diffusionskoeffizienten). Angesichts der immer größer werdenden Vielfalt an bekannten nanoporösen Materialien ist das Anwendungsspektrum dieser neuartigen Methode zur Bestimmung der Diffusion und der inneren Porenstruktur nahezu unbegrenzt.

Die praktische Bedeutung dieser Entdeckung lässt sich durch die Betrachtung der Ad- und Desorption mit konventionellen Be- und Entladungsexperimenten gut illustrieren.

Die Information der Beladungsexperimente (die zeitaufgelöste Sorptionskurve) kann auch durch Integration über die gesamten Konzentrationsprofile für den zentralen Bereich des Kristallits erhalten werden. Diese so ermittelten Sorptionskurven stimmen gut mit den theoretischen Vorhersagen auf der Basis mikroskopisch bestimmter („differentieller“) Diffusionskoeffizienten überein. Es gibt allerdings keine Möglichkeit, aus den Sorptionskurven die differentiellen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Mit den hier vorgestellten mikroskopischen Diffusionsmessungen lassen sich nun genau diese differentiellen Größen ermitteln, was neue Perspektiven für die Diffusionsmessung in nanoporösen Materialien eröffnet.

Eingegangen am 19. Juli 2006

Online veröffentlicht am 24. Oktober 2006

Stichwörter: Interferenzmikroskopie · Mikroporendiffusion · Nanoporöse Materialien · Wirt-Gast-Systeme · Zeolithe

- [1] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacobinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby, M. Tsapatsis, *Nature* **2001**, 412, 720.
- [3] Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *Science* **2003**, 300, 456.
- [4] M. E. Davis, *Science* **2003**, 300, 438.
- [5] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [6] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813.
- [7] M. Tsapatsis, *AIChE J.* **2002**, 48, 654.
- [8] M. Sumper, E. Brunner, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 17.
- [9] N. Y. Chen, T. F. Degnan, C. M. Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites*, VCH, New York, **1994**.
- [10] J. Kärger, D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, **1992**.
- [11] J. Kärger, S. Vasenkov, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 85, 195.
- [12] H. Jobic, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 415.
- [13] P. T. Callaghan, *Principles of NMR Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [14] E. Lehmann, S. Vasenkov, J. Kärger, G. Zadrozna, J. Komatowski, Ö. Weiss, F. Schüth, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4685.
- [15] J. Kärger, R. Valiullin, S. Vasenkov, *New J. Phys.* **2005**, 7, 15.
- [16] S. Jakobtorweihen, M. G. Verbeek, C. P. Lowe, F. J. Keil, B. Smit, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 044501.
- [17] S. van Donk, J. H. Bitter, A. Verberckmoes, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, K. P. de Jong, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1360.
- [18] M. E. Glicksman, *Diffusion in Solids*, Wiley, New York, **1999**.
- [19] H. Mehrer in *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models* (Hrsg.: P. Heitjans, J. Kärger), Springer, Berlin, **2005**, S. 3.
- [20] H. J. V. Tyrrell, R. K. Harris, *Diffusion in Liquids*, Butterworth, London, **1984**.
- [21] Y. Long, M. Ma, Y. Sun, H. Jiang, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2000**, 37, 103.
- [22] P. Kortunov, „Rate Controlling Processes of Diffusion in Nanoporous Materials“, Dissertation, Universität Leipzig, **2005**.